

1 Veröffentlichungsnummer: 0 029 003

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Paraki # EP 29 (03 (file //P)/Pile %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20indusines%20ino/1230-00 (4WOUS/paramt/%20and%20inp/%20docs%20io/%20suPage 1 of 26

Veröffentlichungstag der Patentschrift: 05.12.84

(f) Int. Cl.3: D 06 L 3/12, C 07 F 9/09

(21) Anmeldenummer: 80810324.6

2 Anmeldetag: 27.10.80

(12)

Salze kationischer Aufheller, deren Herstellung und deren Verwendung auf organischen Materialien sowie deren konzentrierte wässrige Lösungen.

30 Priorität: 01.11.79 CH 9808/79

Weröffentlichungstag der Anmeldung: 20.05.81 Patentblatt 81/20

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 05.12.84 Patentblatt 84/49

Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI Entgegenhaltungen:

EP - A - 0 001 620 AU - D - 2 294 367 FR - A - 2 012 166 FR - A - 2 111 451

FR - A - 2 318 910 GB - A - 1 351 489

Patentinhaber: CIBA-GEIGY AG, Postfach, CH-4002 Basel (CH)

Erfinder: Meyer, Hans Rudolf, Dr., Bollwerkstrasse 102, CH-4102 Binningen (CH)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Ammenung: inflemato von neui involuteria mach der Bekanntmachtung des Filinweises auf die Erfeitling des europe Fatents im Europhischen Patenthalt kann jedemann beim Europhischen Patenthalt gegen das erfellte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gill erst als eingelegt, wenn die Einspruchgegebir entrichtet worden ist (Art. 391) Europääsches Patentübereinkommen. Paraki # EP 29 (03 (file //P)/Pile %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20indusines%20ins/1230-061 4WOUS/paramt%20and%20apt%20dots%20ins/12640 age 2 of 26

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kationische optische Aufheller, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zum optischen Aufhellen von organischen Materialien sowie konzentrierte wässrige Lösungen der optischen Aufheller.

1

Es ist in der Literatur eine grössere Zahl kationischer Aufheller bekannt, die bei Raumtemperatur in Wasser nur beschränkt f\u00e4sich sind. Solche Aufheller sind quaternierte Ammoniumsatze basischer Aufheller, die z.B. in den Patentschriften beschrieben sind, welche meist auch die basischen Aufheller selbst umfassen. Solche Verbindungen entsprechen dem weiter unten angegebenen Aufhellerteil B.

Aus der FR-A-2 111 451 sind auch 1,3-Diphenypyrazoline mit einer quaternären Ammoniumgruppe bekannt, die, talls die Ammoniumgruppe eine unsubstituierte oder substitulerte Hydroxylalkydruppe aufweist, in Wasser und in organischen polaren Lösungsmitteln eine erhöhte Löslichkeit zeiteen.

Die Erfindung betrifft nun neue kationische Aufheller der Formel

$$B_1 \stackrel{\text{m}\oplus}{=} (R_1)_m \begin{bmatrix} O & O & R_2 \\ O & O & O \\ O & O & R_2 \end{bmatrix}_m$$

worin B, einen Aufheiler aus der Gruppe der 2-Furanyl-benzimidazole, 2-Azolyl-benzimidazole, 2-Stilbenyl-benzlmidazole, basischen 1 2-Ris-(azolyl)-äthylene, 2,5-Bis-(benzimidazolyl)-furane, basischen 4,4'-Bis-(azolyl)-stilbene, basischen 2-Phenyl-5-azolyl-thiophene, basischen 4,4'-Distyryl-biphenyle, basischen 1,4-Distryryl-benzole, basischen 3,7-disubstituierten Cumarine, basischen Naphthalimide, basischen 4,4'-Triazinylamino-stilbene, basischen 2-Stilben-4-yi-naphthotriazole und basischen Triazolyl- oder Pyrazolylstilbene, m die Anzahl basischer Aminogruppen und R₁, R₂ und R₃ unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 2 bis 4 C-Atomen bedeuten.

Die nicht quaternierten Vertreter von B. sind wie folgt z.B. bekannt die 2-Furanyl-benzimidazole aus US-A-3 497 525; 3 631 168; 3 637 734-3 900 419; 4 009 994; 4 018 789 und 4 146 725; DE-A-2 346 316; 2 807 008; 2 852 531 und 2 821 116, die 2-Azolylbenzimidazole aus US-A-4 083 958, die 2-Stilbenyl-benzimidazole aus US-A-3 133 916, basische 1,2-Bis-(azolyl)-äthylene aus US-A-2 808 407; 3 259 619; 3 169 960, 2,5-Bis-(benzimidazolyl)furane aus US-A-3 005 779, basische 4,4'-Bis-(azolyl)-stilbene aus US-A-3 583 984, basische 2-Phenyl-5-azolyl-thiophene aus US-A-3 264 315, basische 4,4'-Distyryl-biphenyle aus US-A-3 984 399, basische 1,4-Distyryl-benzole aus US-A-3 755 446, basische 3,7-disubstitulerte Cumarine US-A-3 251 851; 3 271 412: 3 625 952: 3 663 560; 4 005 098; DE-A-1 919 181, basische Naphthalimide aus GB-A-962 019; 1 227 239; US-A-3 697 525; 3 625 947; 3 880 859; 3 941 791: 3 776 932; 4 075 221; DE-A-2 064 159; 2 507 459; 2 641 001, basische 4,4'-Bis-triazinylamino-stilbene aus DE-A-1 930 309; 2 060 085, basische 2-Stilben-4-yl-naphtho-triazole aus DE-B-1 090 169 und basische 4,4'-Bis-(triazolyi)- und -(pyrazolyi)-stilbene aus US-A-3 824 236; 3 796 706.

Die neuen kationischen Aufheiler zeichnen sich gegenüber jenen der genannten Veröffentlichungen durch eine bei Raum- und nöherer Temperatur stark verbesserte Löslichkeit in Wasser und in polaren organischen Lösungsmitten aus. Diese verbesserte Löslichkeit ermöglicht die Herstellung von Aufheilerübsungen mit Konzentrationen bla zu 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 10 bls 50 Gewichtsprozent Aufheilersubstanz.

Die Anzahl basischer Aminogruppen beträgt vorzugsweise 1 oder 2. Es können aber auch noch weitere vorhanden sein.

Von Bedeutung sind kationische Aufheller der Formel

(2)
$$B_2^{m_1 \oplus} - (R_1')_{m_1}$$
 $O \cap R_2'$ $O \cap R_2'$ $O \cap R_2'$

worin m_1 1 oder 2 bedeutet und R'_1 und R'_2 Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Benzyl und B_2 einen Aufheller der Formel

Paraks # EP 29 003 (file //P/File %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20industnes%20ino/1230-001 4WOUG/paramt %20and%20inps%20docs%20ios%20cm/9ge % of 28

worin M Alkylen-N(R4)(R5), Pyrazolyl oder Pyridinvi. R. und R. unabhängig voneinander unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 C-Atomen oder R4 und R5 zusammen mit dem N-Atom auch einen 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Ring, Re und R. unabhängig voneinander unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 C-Atomen oder Phenyl, D Stickstoff oder die CH-Gruppe, X ein nicht-chromophores Brükkenglied oder die direkte Bindung, n die Zahl 1 oder 2 und p die Zahl 0 oder 1 bedeuten, wobei die Benzol- und die heterocyclischen Ringe auch nicht-chromophor substituiert sein können.

Alls nicht-chromophore Brückenglieder X kommen Sauerstoff, Schwiedel, «SQ-N(F), ~ CON(R), ~ COCO, ~ COC , ~ Co

Die «Alkylen»-Reste können verschiedenartig geradkettig oder verzweigt sein und 1 bis 12 und besonders 1 bis 6 C-Atome aufweisen. Sie können auch eine Hydroxygruppe tragen.

Geeignete Alkyfreste R, und R, sind solche mit bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, Sie können beispielsweise mit Halogen, Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Phenyl oder Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 C-Atomen substitulert sein. Die Reste R, und R, können zusammen einen 5- bis 7-gilfedrigen heterocyclischen Ring bilden, 2.B. einen Piperidin-, Pyrrolidin-, Hexamethylenimin- oder Morpholinring, der durch Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen substitulert sein kann. R, kann ferner mit R zusammen einen Ploerazinrina bilden.

Unter nicht-chromophor substituterten Alkylgruppen sind für R, besonders die Aktovalkylgruppe mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und die Benzylgruppe zu verstehen und für R, mit Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, Carbalkoxy mit 2 bis 5 C-Atomen, Cyano, Phenyl oder Carbamoyl substitutiertes Alkyl zu verstehen.

Die für R. und R. stehenden Alkenylgruppen

sind vorzugsweise unsubstituiert und enthalten vorzugsweise 3 bis 4 Kohlenstoftatome und die Phenylreste können 2.5. noch mit 1 bis 2 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 C-Atomen, Chlor oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoftatomen substituiert sein.

Als nicht-chromophore Substituenten der Benzol- oder heterocyclischen Kerne seien beispielsweise erwähnt; Halogenatome, Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, Cyclohexylgruppen, Alkenylgruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, Alkoxygruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkenyloxygruppen mit 3 bis 6 C-Atomen, Phenoxy, das noch mit Methyl, Chlor oder Methoxy substituiert sein kann, Alkylsulfonylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, Phenylsulfonyloder Phenoxy-sulfonylgruppen, die noch mit Methyl, Chlor oder Methoxy substituiert sein können, Benzylsulfonyl, Cyano, Trifluormethyl, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 7 C-Atomen, Carboxy, Phenyl, Benzyl, -CONZ, Z2 oder -SO2NZ, Z2, worin Z1 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Benzyl oder Dialkylaminoalkyl mit insgesamt 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, welches durch R', quaterniert sein kann, Z2 für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkenvi mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen und Z1 und Z2 zusammen mit dem Stickstoffatom an das sie gebunden sind für elnen Pyrrolidin-, Piperidin-, N-Alkylpiperazin- mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkviteil, Hexamethylenimin oder Morpholinring stehen.

In Formel (2) Bodeuten R', und R', vorzugsweise In Formel (2) Bodeuten R', und R', vorzugsweise In Iba Schlenstoftaomen, R', R, und R', sind vorzugsweise unsubstitulerte Alkytreste mit bid vorzugsweise unsubstitulerte Alkytreste mit bid vorzugsweise unsubstitulerte Alkytreste mit bid vorzugsweise unsubstitulerte Alkytreste mit den Scheckfalton, and assergabenden sind, auch einen Pyrrolldin-, Piperidin-, Hexamen hylenimin- oder Morpholin-nest bilden Kannen (Bylann auch zuszammen mit R einen Piperazinring bilden. R, ist vorzugsweises killen (Bid Viellen auch 18 in 18 Kohlenstoftatomen, Cyanoalkyl mit 2 oder Kohlenstoftatomen, Cyanoalkyl mit 2 oder Kohlenstoftatomen, Charaktovyalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoftatomen, Charaktovyalkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoftatomen im Alkoxyfeli, Benzyl oder Schellen Sc

15

Paraks # EP 29 003 (file //P/File %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20industnes%20ino/1230-001 4WOU5/patents%20and%20apt%20docs%20ior%20suPage 4 of 26

Sauerstoff, die direkte Bindung, -SO2N(R')-, -CON(R')- oder -COO- und R' für Wasserstoff. unsubstituiertes oder durch eine Cyanogruppe substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder zusammen mit R, für einen Piperazinring. Die Benzol- und die heterocyclischen Ringe sind vorzugsweise mit Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert, der Benzimidazolring ausserdem noch mit Alkvisulfonvi mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylsulfonyl, Cyano, Trifluormethyl, Phenoxysulfonyl, Alkoxycarbonyl mit insgesamt 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, Carboxy, -CONZ',Z'2 oder -SO2NZ',Z2, worin Z', für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 3 bis 6 C-

Atomen, Cyclohexyl oder Benzyl und Z_2' für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen stehen oder Z_1' und Z_2' zusammen mit dem Stickstoffatorn, an das sie gebunden sind, auch einen Morpholinring bilden können.

Von besonderer Bedeutung sind kationische Aufheller der Formel

(10)
$$B_{3}^{m_{1}} \stackrel{@}{=} (R_{1}^{"})_{m_{1}} \begin{bmatrix} O & OR_{1}^{"} \\ O & OR_{1}^{"} \end{bmatrix}_{IT}$$

worin m, 1 oder 2 und R", Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen und B₃ einen Aufhellerrest der Formel

$$\begin{array}{c} \text{(12)} \\ \text{R}_{i} \\ \text{CH} = \text{CH} \\ \\ \text{-N-E-X'} \end{array}$$

oder

(11)

(13)

bedeuten, in welchen Reste

R' Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

R, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl, Phenyl, Alkenyl mit 3 bis 4 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 oder 3 C-Atomen, Alkoxycarbonylmethyl mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkoxyteil,

- R, Wasserstoff, Methyl, Chlor, Alkylsulforyl mit bis 4C-Aforen, Phenylsulforyl, Cyano, Trifluormethyl, Phenoxysulfonyl, Alkoxycarbonyl mit insegeamt 2 bis 5 C-Atomen, Carboxy, -COAV. 72, oder -SQ,NZ',2*, worin 2', für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkeryl mit 3 oder 4-CAtomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkeryslkyl mit insegeamt 3 bis 6 C-Atomen, Alkeryslkyl mit insegeamt 3 bis 6 C-Atomen, Alkeryslkyl mit insegeamt 3 bis 6 C-Atomen, Alkeryslkyl mit 1 bis 4 C-Atomen Alkeryslkyl mit 4 bis 4 C-Atomen Alkery
- R₉ und R₁₀, unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Methyl.
- R' Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch

- eine Cyanogruppe substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit R₄ einen Piperazinrest.
- X' Sauerstoff, Schwefel, die direkte Bindung, -SO₂NR'-, -CONR'- oder -COO-,
 - E unsubstituiertes oder durch eine OH-Gruppe substituiertes Alkylen mit 1 bis 4 C-Atomen,
- R', Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, zusammen mit R' einen Piperazinrest oder zusammen mit R', und dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexamethyleniminoder Morphollinrest.
 - R's, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit R's und dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexamethylenimin- oder Morpholinrest,
 - R₁₁ Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, n die Zahl 1 oder 2 und
 - M' -Alkylen N(R',R',) oder den Rest

bedeuten.

Von besonderem Interesse sind a) kationische Aufheller der Formel

worin A einen Rest der Formel

25

45

Paraks # EP 29 003 (file //P/File %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20industnes%20ino/1230-0014WOUS/paramt/%20and%20inp/%20docs%20io/%20suPage 5 of 28

wobel R', für Alkyl mit 1 bls 4 C-Atomen und R_u und Rug und bringlig voneinander für Wasserstoff, Chlor oder Methyl stehen, R', Alkyl mit 1 bls 4 C-Atomen, Bergyl, Phenyl, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Gesparly, Phenyl, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Gyanoalkyl mit 2 oder 3 C-Atomen, Alkoxycarbonylmethyl mit 1 bls 3 C-Atomen im Alkoxytell und R_u Wasserstoff, Methyl, Chlor, Alkysultonyl mit 1 bls 4 C-Atomen, Phenylsultonyl, Alkysultonyl mit 1 bls 4 C-Atomen, Phenylsultonyl, Alkysultonyl mit 1 bls 4 C-Atomen, Phenylsultonyl, Alkysultonyl mit Ingesemt 2 bls 5 C-Atomen, oxycarbonyl mit Ingesemt 2 bls 5 C-Atomen,

(16)

Carboxy, ~CONZ*, Z*, oder ~SQ,NZ*, Z*, worin Z*, für Wasserstoff, falky mit 1 bis d C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit lagesamt 3 bis d C-Atomen, Alkoxyalkyl mit lagesamt 3 bis d C-Atomen oder Benzyl und Z*, für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen stehen oder Z*, und Z*, zusammen mit dem Stikschfatom, an das sie gebunden sind, auch einen Morpholinring bilden können, bedeuten, sowie

b) kationische Aufheller der Formel

$$\begin{array}{c} R_{11} \\ \Rightarrow R_{11}' \\ \Rightarrow R_{11}' \\ R_{12}' \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH = CH \\ \Rightarrow CH = CH \\$$

worln R', Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, vorzugsweise Methyl, X Sauerstoff, Schweiel, die direkte Bindung, -COO-, -CON(R')- oder -SQ-N(R')-, wobel X vorzugsweise in 2 oder 3-Steitlung ist, R', Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit R', einen Piperaziruset, E unsubstituertes oder durch eine OH-aziruse, E unsubstituertes oder durch eine OH-aziruse, E unsubstituertes oder durch eine OH-aziruse Steitlung in Steitlung i

Piperdin-, Hexamethylenimin- oder Morpholinrest, R*, Alkyl mil 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit R*, und dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrrolldin, Piperdini, Hexamethylenimin- oder Morpholinrest, R., Wasser stoff, Chlor, Alky mil 1 bis 4 C-Atomen oder Alkovs mil 1 bis 4 C-Atomen und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten.

Ganz besondere Bedeutung haben c) kationische Aufheller der Formel

worin A' einen Rest der Formel

Parakii # EP 29 (03 (file //P)/Pile %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20indusines%20ino/1230-061 4WOUS/parants%20and%20apt%20dots%20ior%20suPage 5 of 26

9 R", Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl, Phenyl oder Cyanoalkyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, R's Wasserstoff, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylsulfonyl, Phenoxysulfonyl, Sulfamoyl, Alkylsulfamoyl mlt 1 bis 4 Kohlenstoffato-

10 men, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano oder Chlor und R'10 Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten, sowie

d) kationische Aufheller der Formel

20

worin X" Sauerstoff, die direkte Bindung, -SO₂NH- oder -CONH- in 2- oder 3-Stellung, E Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, R", und R", Alkyl mit 1 oder 2 C-Atomen oder R'", und R'", zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Pyrralidin-, Plperidin- oder Morpholinrest und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten.

Die Herstellung von kationischen Aufheltern der Formel (1) erfolgt in an sich bekannter Weise durch Quaternierung eines Aufhellers B mit mindestens stöchiometrischen Mengen m eines Phosphates der Formel

worin R₁, R₂ und R₃ die oben angegebene Bedeutung haben, bei Temperaturen zwischen 60 und 200°C, gegebenenfalls in einem inerten Reaktionsmedium.

Als Phosphate der Formel (21) kommen vorzugsweise in Betracht: Trimethylphosphat, Triäthylphosphat. Triisopropylphosphat. propylphosphat, Dibutylmethylphosphat, Tribenzylphosphat, Diisopropylmethylphosphat, Triallylphosphat, Tributylphosphat, Tris-(2-chlorathyl)phosphat und Tris-(methoxyäthyl)-phosphat. Besonders bevorzugt ist Trimethylphosphat. Mit diesen Trialkylphosphaten können auch Basen von kationischen Farbstoffen quaterniert werden.

Als Reaktionsmedia in denen die Quaternierung vorgenommen werden kann, eignen sich im allgemeinen alle inerten Lösungsmittel. Bevorzugt sind solche, die das Ausgangsprodukt lösen und aus denen sich das Endprodukt sofort ausscheidet. Beispielsweise seien genannt: Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol; Halogenkohlenwasserstoffe wie Dichloräthan, Trichlorathan, Tetrachlorathylen, Chlorbenzol oder Dichlorbenzol, ferner auch Nitroverbindungen wie Nitromethan, Nitropropan, Nitrobenzol, Alkanole und offene oder cyclische Äther wie Methanol, Äthanol, Butanol, Dibutyläther, Äthylenglykol, Äthylenglykolmonomethyläther, Äthylenglykolmonoathyläther, Anisol oder Dioxan; Ketone wie Cyclohexanon oder Methyläthylketon; Fettsäureamide wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; Sulfoxyde wie Dimethylsulfoxyd und Carbonsau-

re-ester oder -nitrile wie Essigester, Essigsäurebutylester, Acetonitrii oder Methoxypropionitrii. Dabei wird z.B. bei Temperaturen von 60 bis 200 °C, vorzugsweise 80 bis 170 °C gearbeitet. Zuweilen ist es auch vorteilhaft, Wasser als Lösungsmittel zu verwenden.

Nach einem besonders vorteilhaften Verfahren arbeitet man in überschüssigem Alkylierungsmittel bei 60 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 170°C, wonach sich das Reaktionsprodukt oft entweder beim Abkühlen oder durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels, z.B. eines der vorangehend genannten Lösungsmittel, ausscheidet.

Da die erhaltenen kationischen Aufheller besonders gut wasserlöslich sind, kann man ein Reaktionsgemisch, das noch wasserlösliches, überschüssiges Phosphat der Formel (21) enthält, auch ohne Isollerung des Aufhellers mit Wasser verdünnen, um derart zu einer gebrauchsfertigen, konzentrierten Lösung zu gelangen. Solche konzentrierte Lösungen sind ebenfalls Teil der vorllegenden Erfindung. Rein wässerige Lösungen erhält man durch Lösen der isolierten kationischen Aufheller in der gewünschten Menge Wasser.

Zur Stabilisierung der wässerigen Lösungen gegen eine alifällige Phosphorsäureester-hydrolyse kann diesen noch eine pH-Puffersubstanz zugegeben werden wie z.B. Natriumacetat oder Natriumlactat. Eine gute Pufferwirkung erhält man auch durch Neutralisation der zunächst meist sauer reagierenden, überschüssigen Phosphat enthaltenden wässerigen Lösungen mit Alkalihydroxiden (z.B. Natriumhydroxid), -carbonaten oder -bicarbonaten, wasserlöslichen basischen Aminen oder Ammonlak.

Die zur Quaternierung verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (21) sind bekannt oder werden in Analogie zu an sich bekannten Verfahren hergestellt.

Die vorstehend definierten neuen Verbindungen zeigen in gelöstem oder feinverteiltem Zustande eine mehr oder weniger ausgeprägte Fluoreszenz. Sie können zum optischen Aufhellen der verschiedensten synthetischen, halbsynthetischen oder natürlichen organischen Materialien oder Substanzen, welche solche organische Materialien enthalten, verwendet werden.

Die optisch aufzuhellenden organischen Materialien können den verschiedenartigsten Verar-

Parani 8 EP 28 (00 filia //P./Filia 120kumber: /1000-1999/1200%:00/jac.120indusines%:0inc/1230-0014WOUG/palanit: 120and120ing1120docc1120ior/120au/19g-7 or 25

beitungszuständen (Rohstoffe, Halbfabrikate oder Fertigfabrikate) angehören.

Den erfindungsgemäss anzuwendenden Verbindungen kommt u. a. Bedeutung für die Behandlung von textilen organischen Materialien, insbesondere textilen Geweben. zu.

In Abhängigkeit vom verwendeten Aufhellerverbrindungstyp kann es sich als voreilhaft erweisen, in neutralem oder alkalischem oder saurem Bade zu verarbeiten. Die Bahandlung wird übilcherweise bei Temperaturen von etwa 20 bis 1d9°C, beispielsweise bei Siedetemperatur des Bades oder in deren Nähe (etwa 90°C), durchgetühtt. Für die erindungsgemäses Veredlung textiler Substrate kommen auch Lösungen oder Emulsionen in organischen Lösungsmitteln in Betracht, wie dies in der Färbereipraxis in der sogenannten Lösungsmittelfärberei (Foulard-Thermofixierappilkation, Auszlehfärbereiran in Färbemaschinen) praktiziert wird.

Die neuen optischen Aufhellmittel gemäss vorliegender Erfindung können belsplelsweise auch In folgenden Anwendungsformen eingesetzt werden.

a) Mischungen mit Farbstoffen (Nuancierung) oder Pigmenten (Farb- oder insbesondere z.B. Weisspigmenten) oder als Zusatz zu F\u00e4rbeb\u00e4dern, Druck-, \u00e4tz- oder Reservepasten. Ferner auch zur Nachbehandlung von F\u00e4rbungen, Drukken oder \u00e4tzdrucken,

 b) in Mischungen mit Netzmitteln, Weichmachern, Quellmitteln, Antioxydantien, Lichtschutzmitteln, Hitzestabilisatoren, chemischen Bleichmitteln (Chlorit-Bleiche, Bleichbäder-Zusätze),

c) in Mischungen mit Vernetzern, Appreturnitein (z.B. Stärce der synthetischen Appreturen) sowie in Kombination mit den verschiedensten Textilveredlungsverfahren, insbesondere Kunstharzaueristungen (z.B. Knitterfest-Ausrütungen wie -wash-and-wear», opermanent-press», «notron»), ferner Flammfest, Weldrogrift, Schmutzbübse («antl-soilling»)- oder Antistatisch-Ausrütstunen oder antimikrobiellen Ausrütstungen.

d) Einarbeiten der optischen Aufheilmittel in polymere Trägermateriallen (Polymerisations-Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte) in gelöster oder dispergierter Form für Anwendung z.B. in Beschichtungs-, Imprägnier- oder Bindemitteln (Lösungen, Dispersionen, Emulsionen) für Textlitien, Vliese, Papler, Leder.

 e) als Zusâtze zu sogenannten «master batches»,

ches»,
f) als Zusätze zu den verschiedensten industriellen Produkten, um dieselben marktfähiger zu machen (z.B. Aspektverbesserung von Seifen,

Waschmitteln, Pigmenten), g) in Kombination mit anderen, optisch aufhellend wirkenden Substanzen,

h) in Spinnbadpräparationen, d.h. als Zusätze zu Spinnbädern, wie sie zur Gleitfähigkeitsverbesserung für die Weiterverarbeitung von Synthese-Fasern verwendet werden, oder aus einem speziellen Bad vor der Verstreckung der Faser.

 i) als Szintillatoren, für verschiedene Zwecke photographischer Art, wie z.B. für elektrophotographische Reproduktion oder Supersensibilisierung.

Wird das Aufhellverfahren mit Textil-Behandlungs- oder Veredlungmethoden kombiniert, so kann die kombinierte Behandlung in vielen Fällen vorteilhafterweise mit Hille entsprechender beständiger Präparate erfolgen, weiche die optisch aufhellenden Verbindungen in solcher Konzentration enthalten, dass der gewünschle Aufhelleffekt erreicht wird.

In gewissen Fällen werden die Aufheller durch eine Nachbehandlung zur vollen Wirkung gebracht. Diese kann beispielsweise eine chemische (z.B. Säure-Behandlung), eine thermische (z.B. Hitze) oder eine kombinierte chemisch/thermische Behandlung darstellen.

Die Menge der erfindungsgemäss zu verwendenden neuen optischen Aufheiler, bezogen auf
das optisch autzuhellende Material, kann in weiten Grenzen schwanken. Schon mit sehn geringen
Mengen, in gewissen Fäller z.B. solchen von
0,0001 Gewichtsprozent, kann ein deutlicher und
auftbarer Effekt erzielt werden. Es Können aber
auch Mengen bis zu etwa 0,8 Gewichtsprozent zur
Anwendung gelangen. Für die meisten präktischen Belange sind vorzugweise Mengen zwischen Belange sind vorzugweise Mengen zwischen 0,005 und 0,5 Gewichtsprozent von Interesse.

Aus verschiedenen Gründen ist es oft zweckmässig, die Aufheller nicht als solche, d.h. rein einzusetzen, sondern vermischt mit den verschiedensten Hilfe- und Couplermitteln, wie z.B. wasserfreiem Natriumsulfat, Natriumsulfat-decahydrat, Natriumchoridh, Natriumearbonat, Aikalimetaliphosphaten, wie Natrium- oder Kaliumorrhophosphat, Natrium- oder Kaliumpryophosphat und Natrium- oder Kaliumpryophosphat end Natrium- oder Kaliumtripolyphosphaten oder Alkalimetalisilitaten.

Die erfindungsgemässen kationischen Aufheller sind geeignet zum optischen Aufhellen von organischen Materialien, besonders von Polyacrylnitril, Polyamid und Cellulose.

In den Beisplelen sind Prozente immer Gewichtsprozente. Schmelz- und Siedepunkte sind, sofern nicht anders vermerkt, unkorrigiert und oft sehr unscharf.

Beispiel 1 7,1 g der Verbindung der Formel

werden in 20 ml Trimethylphosphat unter Rühren und Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 60 Minuten auf 160°C erhitzt. Nach dieser Zeit ist eine Probe klar löslich in Wasser. Während dem Abkühlen verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 50 ml Essigsäureäthylester und nutscht das auskristallisierte Produkt bei Raumtemperatur ab.

Paraki # EP 29 (03 (file //P)/Pile %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20indusines%20ins/1230-00 (4WOUS/paramt/%20and%20inp/%20docs/%20ins/%20aub/sge 5 of 26

Der an der Luft zerfliessliche Rückstand wird wiederholt mit Essigsäureäthylester gewaschen und sofort im Vakuum bei 100°C getrocknet. Man erhält 10,8 g der Verbindung der Formel

vom Smp. \sim 115 °C, die noch je 1 Mol Kristalltrimethylphosphat und Kristallwasser enthält.

Kristallisiert man dieses Produkt aus 1,2-Dichloräthan um oder versetzt man das bei der Herstellung entstandene, noch heisse Reaktionsgemisch mit Methyläthylketon anstatt mit Essigsäureäthylester, so erhält man ein Produkt vom Smp. 181°C, das kein Kristall-dimethylphosphat mehr enthält. Die Löslichkeit dieses Produktes beträgt bei Raumtemperatur über 100 gin 100 ml Wasser, jene des entsprechenden Methosulfats 0,5 g.

Beispiel 2 7,1 g der Verbindung der Formel

werden in 20 ml Trimethylphosphat unter Rühren und Überleiten eines schwachen Stickstoffstroms 60 Minuten auf 160°C erhitzt. Nach dieser Zeit ist eine Probe klar löslich in Wasser. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man die Verbindung der Formel

O-P(OCH₃)₂

In überschüssigem Trimethylphosphat als dickflüssiges OI, das ohne Ausscheidung beliebig mit Wasser verdünnt werden kann. Eine 19%-dige Lösung war nach mehrmonatigem Lagern unveränert im Aspekt. Nach Neutralisation einer Probe mit Natronlauge blieb der pH beim Lagern eben-

falls unverändert. Die Löslichkeit des entsprechenden Methosulfates in Wasser beträgt 0,5%. In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 oder 2

In ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 oder 2 beschrieben, werden die in Tabelle I aufgeführten Aufheller der Formel

hergestellt:

Parani 8 EP 28 (00 filia //P/Pila%20/eumberz/1000-1999/1230%20Cytec%20industnes%20inc/1230-0014WOU5/parants%20and%20ing%20docc%20/o0%20eu%30ior%20eu

Tabelle I

Formel No.	R _s	R ₇	R _e	UVλ _{max} in Polyacrylnitri (nm)
203	CH ₃	CH _a	-SO ₂ NHCH ₃	365
204	CH _a	CH ₃	-SO ₂ N(CH ₃) ₂	365
205	CH3	CH ₃	-SO ₂ NH ₂	363 .
206	CH3	CH ₃	-SO ₂ N O	366
207	CH _a	C ₂ H ₅	-SO ₂ NHC ₂ H ₅	362
208	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	-SO ₂ NH ₂	367
209	CH ₃	CH ₂ CH = CH ₂	-SO ₂ NHCH ₂ CH = CH ₂	366
210	CH ₃	n–C₄H _e	-SO ₂ NH ₂	362
211	CH ₃	CH ₃	-SO2NHCH2CH2OCH3	365
212	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	-SO2NHCH2C6H5	367
213	CH ₃	C ₂ H ₆	-SO ₂ NH ₂	362
214	nC₄H _e	CH ₃	-SO₂NHCH₃	367
215	CH ₃	CH ₃	-COOH	364
216	CH ₃	CH ₃	-COOC ₂ H ₅	364
217	CH ₃	C ₂ H ₅	-COOH	362
218	CH ₃	CH ₃	-CONHCH ₃	360
219	CH ₃	CH,	-COOCH,	364
220	CH ₃	CH₂C₅H₅	-CONH₂	365
221	CH ₃	CH ₃	-CN	370
222	CH ₃	CH ₃	-SO₂OC₅H₅	370
223	CH ₃	CH ₃	-SO₂C₅H₅	369
224	CH ₃	CH ₃	-CF ₃	360
225	CH ₃	CH2C6H	-CF ₃	364
226	CH ₃	CH ₂ CH ₂ CN	Н	361
227	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	-CI	363
228	CH ₃	CH₃	SO ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH	363
229	CH ₃	CH2COOCH3	Н	357 (in DMF)
230	CH ₃	CH ₂ CN	Н	360
231	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₈	CH ₃	357

Beispiel 3

7,0 g der Verbindung der Formel

55

werden in 30 ml Trimethylphosphat unter Rühren und Überleiten von einem schwachen Stickstoffstrom 2 Stunden auf 160°C erhitzt. Während dem Abkühlen verdünnt man das dick ausgefallene Produkt mit 30 ml Methyläthylketon und nutscht es bei Raumtemperatur ab. Der Rückstand wird wiederholt mit Methyläthylketon gewaschen und im Vakuum bei 100°C getrocknet. Man erhält 7,0 g eines blassgelben, kristallinen Produktes der Formel

Parani 8 EP 28 503 filia //P:/Pilia%20kumberz/1000-1999/1230%20Cytec%20indusines%20inc/1230-001 4WOUG/palaritz%20and%20ing%20docc%20ioc%20ing%20and%20ing%20docc%20ioc%20ing%20and%20ing%20and%20ing%20and%20ing%20and%20ing%20and%20ing%20and%20ing%20and%20ing%20and%20ing%20and%20ing%20and%20ing%20and%20ing%20and%20and%20ing%20and%

vom Smp. 246 °C. Die Löslichkeit dieses Produktes in Wasser beträgt bei 80 °C 10%, jene des entsprechenden Methosulfates 0,3%.

In analoger Weise erhält man die Verbindungen der Formeln

No.	R _s	Smp.	Löslichkeit in H ₂ O bei Raumtemperatu
(302)	-SO ₂ CH ₂	270°C	17%
(303)	-CN	220°C	3,4%

Die Löslichkeiten der entsprechenden Methosulfate in Wasser bei Raumtemperatur betragen je etwa 0,1%. In der oben beschriebenen Welse können auch die in Tabelle II aufgeführten Aufheller der Formel

$$R_{\bullet} = \bigcap_{R_{10}} \bigcap_{Q \in \mathcal{P}(OCH_3)_2}^{CH_5}$$

hergestellt werden.

Taballa

Tabelle II					
Formel No.	R,	R ₁₀	R,	Rs	UVA _{max} in Polyacrylnitril (nm)
304	C _e H _s	CI	CI	Н	357
305	CH _a	Н	CH _a	SO ₂ OC ₆ H ₆	357
306	CH _s	Н	COOC,H,	SO,CH,	363
307	CH ₃	CH ₃	CI	SO ₂ CH ₃	360
308	CH ₃	Н	CI	SO ₂ C ₆ H ₅	366
309	CH ₂ C ₆ H ₅	Н	CI	SO ₂ CH ₂	364
310	CH ₂ CH ₂ CN ³	Н	CI	SO ₂ CH ₃	367
311	CH ₃	Н	CI	SO ₂ C ₂ H ₆	364
312	C ₂ H ₆	Н	CI	SO ₂ CH ₃	361
313	CH ₃	Н	н	SO ₂ CH ₃	362
314	CH ₂ CN ¹	Н	CI	SO ₂ CH ₃	372
315	CH ₂ C ₆ H ₅	Н	CI	SO ₂ N(CH ₂) ₂	364
316	C₄H ₉	Н	CI	SO ₂ NH ₂	361
317	CH ₂ C ₆ H ₅	Н	CI	SO2NHCH2C6H5	365
318	CH ₂ CH=CH ₂	Н	CI	SO ₂ NHCH ₂ CH = CH ₂	362
319	CH ₃	н	CI	CONHCH ₃	362
320	CH,	Н	CI	COOCH ₃	363
321	CH ³	Н	CI	COOH	363
322	CH ₂ C ₆ H ₅	Н	CI	CONH ₂	363

1 Isomerenmischung (R, und CH, vertauscht)

Beispiel 4 5,6 g der Verbindung der Formel

Paraki # EP 29 (83 filia //P/Filia %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes/126indusines/%20ind/1230-0614WOUS/palants/%20ant/120ant/%20dots/%20ior/%20Paraki 1 to / 28

werden in 30 ml Trimethylphosphat unter Rühren während 60 Minuten auf 100 °C erhitzt, wobei das Reaktionsprodukt auskristallisiert. Nach dieser Zeit ist eine Probe davon klar löslich in Wasser. Man verdünnt mit 30 ml Methyläthylketon, lässt abkühlen, saugt ab und wäscht den Rückstand wiederholt mit Methyläthylketon. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°C erhält man 7,2 g der Verbindung der Formel

20

In annähernd farblosen Kristallen vom Smp. 270 °C (Zers.),

Dieses Produkt ist in Wasser bei Raumtemperatur in einer Konzentration von etwa 40% klar löslich verglichen mit 11% für das entsprechende Methosulfat.

In analoger Weise erhält man die Verbindung der Formel

$$(402) \qquad \underbrace{\begin{array}{c} CH = CH - \\ O(CH_2)_1 N(C_1H_1)_2 \\ CH_3 \end{array}}_{CH_3} \underbrace{\begin{array}{c} CH = CH - \\ O(CH_3)_2 N(CH_3)_2 \\ CH_3 \end{array}}_{CH_3}$$

35

vom Smp. 190 °C, die etwa 3 ½ Mol Kristallwasser enthält. Die Löslichkeit dieses Produktes in Wasser beträgt mindestens 50%, diejenige des entsprechenden Metholsulfates 16%.

Erhitzt man die Verbindung der Formel (400)

anstatt mit Trimethylphosphat mit Triäthylphosphat bei 150°C und arbeitet ansonsten wie beschrieben, so erhält man 6,5 g der Verbindung der Formel

50

welche aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert werden kann und 1½ Mol Kristallwasser enthält (Smp. ca. 153 °C). die Löslichkeit dieses Produktes in Wasser beträgt etwa 40%.

In ähnlicher Weise wie in den vorangehenden Beispielen beschrieben, werden die in Tabelle III aufgeführten Aufheller der Formel

hergestellt.

Parani 8 EP 28 (00 filia //P./Pila/L20Numbers/1000-1998/1230%20Cytec/L20Industnes%20Inc/1230-0014WOUG/patents/L20and/L20ing/L20docc/L20ior/L20sPaga 12 of 26

Tabelle III

Formel	· G	L	λ _{max} in
Nr.		-	Dimethylformamid (nm)
405	2-O(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₃	Н	362
406	2-SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₃	Н	355
407	2-SO ₂ NH(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₃	н	357
408	2-SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -NCH ₃ (C ₂ H ₆) ₂ ,CH ₃	н	351
409	2-SO ₂ N N CH ₃	н	357
410	3-SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₃	4-CI	362
411	2-CONH(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₃ CH ₃	н	351
412	2-O(CH ₂) ₂ -NO	Н	361
413	2-O(CH ₂) ₂ -N	н	360
	CH,		000
414	2-O(CH ₂) ₂ -N	Н	361
415	2-OCHCH ₂ -N(CH ₃) ₃ CH ₃	н	
	Mischu	ina.	361
416	2-OCH ₂ -CH-N(CH ₃) ₃	H	301
417	3-O(CH ₂) ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂ '	н	356
418	ĆH ₃ 2–OCH ₂ CHCH ₂ –N(CH ₃) ₃	н	362
	OH .		
419	2-S(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₃	н	358
420	2-O(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₃	3-OCH _a	356
421	2-O(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₃	5-CI	367
42 2	2-O(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₃	5-CH _a	366
423	2-CH,N(CH,),	ΗŤ	352
424	4-O-(CH ₂) ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	н	362
	CH.		
425	2-COO-(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₃	н	356
	- 1	••	

Beispiel 5 5,1 g der Verbindung der Formel

werden in 10 ml Trimethylphosphat unter Rühren während 60 Minuten auf 100°C erhitzt. Nach dieser Zeit ist eine Probe des Reaktionsgemisches klar löslich in Wasser. Man verdünnt mit 30 ml Methyläthylketon, lässt abkühlen, nutscht das auskristallisierte Produkt ab und wäscht es wiederholt mit Methyläthylketon. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 100°C erhält man 5,1 g der Verbindung der Formel

$$(501) \begin{array}{c} 23 \\ \bigcirc CH = CH \\ \bigcirc CH_{3} \\ \bigcirc CH_{3} \\ \bigcirc CH_{4} \\ \bigcirc CH_{4} \\ \bigcirc CH_{5} \\ \bigcirc C$$

Parani 8 EP 28 (00 filia //P/Pila%20/umb-rc/1000-1999/1200%30Cytec%20indusined%30ind/1230-0014WOU5/paramit%20and%20ing%20docc%20/o0%20rPaga 15 of 26

in Form von blassgelben Kristallen vom Smp. 187 °C. Die Löslichkeit dieses Produktes beträgt bei Raumtemperatur in Wasser über 50%.

In analoger Weise erhält man die Verbindung der Formel

vom Smp. 250 °C. Die Löslichkeit dieses Produktes in Wasser beträgt bei Raumtemperatur über 50%, verglichen mit 16% für das entsprechende Methosulfat. In ähnlicher Weise wie in den vorangehenden Belspielen beschrieben, werden die In Tabelle IV aufgeführten Aufheller der Formel

hergestellt.

Tabelle IV

Formel No.	G	L	λ _{max} in Dimethylformamid (nm)
503 504	2-O-(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₃ 2-O-(CH ₂) ₂ -N(CH ₃) ₃	H H	367 367
505	2-O(CH ₂) ₂ -N CH ₃	н	367
506	2-O(CH ₂) ₂ -N CH ₃	н	364
507	2-O(CH ₂) ₂ -N I CH ₃	н .	367
508	3-O(CH ₂) ₃ -N(C ₂ H ₅) ₂	Н	358
509	ĊH ₃ 4-O(CH ₂) ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂ CH ₄	н	367
510	2-O-(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₃	3-OCH _a	360
511	2-O(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₃	5-CH _a	372
512	3-SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₃	4–CI	366
513	$2-SO_2NH(CH_2)_3-N(CH_3)_3$	Н	353
514	3-CONH(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₃	6-CH ₃	367
515	2-CH ₂ N(CH ₃) ₃	Н	352

Paraks # EP 29 (33 (file //P/File %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20indusines%20ins/1230-00 (4WOUS/paramt/%20and%20inp/%20docs/%20ins/%20ind/%20indusines%20ins/%20indusines

Beispiel 6 6,25 g der Verbindung der Formel

10

werden in 5,6 g Trimethylphosphat unter Rühren 5 Minuten auf 80 °C erwärmt. Nach dieser Zeit ist eine Probe klar löslich in Wasser und das Reaktionsprodukt fällt dick aus. Man verdünnt mit 50 ml Methyläthylketon, lässt abkühlen und filtriert. Der an der Luft zerfliessliche Rückstand wird wiederholt mit Methyläthylketon gewaschen und sofort im Vakuum bei 100°C getrocknet. Man erhält 8,8 g der Verbindung der Formel

35

50

vom Smp. 188°C. Die Löslichkeit dieses Produktes In Wasser beträgt bei Raumtemperatur über 60% verglichen mit 44% mit dem entsprechenden Salz der Phosphorsäure. In ähnlicher Welse wie in den vorangehenden Beispielen erwähnt, erhält man die Verbindung der Formel

O O-P(OCH₃)₂

welche ohne Isolierung nach Verdünnen mit Wasser verwendet wird (UV λ_{max} 365 nm In DMF).

Beispiel 7

Ein Polyacrylnitrii-Gewebe (Orlon®75) wird auf einem Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:20 mit einem wässrigen Bad, das

0,1% des Aufhellers der Formel (101), (201), (203), (301), (302), (303), (402), (403), (406), (501) oder (512) bezogen auf das Warengewicht,

1 g/l eines Anlagerungsproduktes von 35 Mol Äthylenoxid an 1 Mol Stearylalkohol und 1,5 ml/l Ameisensäure 85%

enthält, behandelt.

Die Applikation erfolgt gemäss folgendem Tem-

peraturprogramm: 40-97 °C/30 Minuten

97 °C/30 Minuten 97-40 °C/15 Minuten.

nen guten Aufhelleffekt auf.

Anschliessend wird das Polyacrylnitril-Gewebe während 30 Sekunden in fliessendem enthärtetem Wasser gespült und bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Das so behandelte Gewebe weist ei-

Beispiel 8

Ein modifiziertes PolyacryInitrilgewebe (Courtelle®) wird auf einem Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:20 mit einem wässerigen Bad, das

0,1% des Aufhellers der Formel (101), (201), (203), (301) bis (303), (401), (402), (403), (406), (501)

oder (512) bezogen auf das Warengewicht,

1 g/l Oxalsäure

0,25 g/l eines Polyphosphates als Komplexbildner und

0,125 g/l Natriummetabisulfit enthält, behandelt. Die Applikation erfolgt gemäss folgendem Temperaturprogramm:

40-97°C/30 Minuten

97°C/30 Minuten 97-40°C/15 Minuten

Anschliessend wird das PolyacryInitril-Gewebe während 30 Sekunden in filessendem enthärtetem Wasser gespült und bel 70°C im Trockenschrank getrocknet. Das so behandelte Gewebe welst einen guten Aufhelleffekt auf.

Beispiel 9

Frisch ausgesponnenes, verstrecktes Polyacyrlinitri-Nesskabel (ensprechend 3,0 Trockengewicht) wird noch feucht bei 45°C für 4 Sekunden in 100 ml einer wässrigen Flotte getaucht, die 0,0005% eines Aufhellers der Formel (101), (301), (401), (406) oder (501) enthält und mit konzentrieror Oxalsäurerlösung auf pl 4 eingestellt worden ist. Anschliessend spült man das Nasskabel kurz mit Wasser und trocknet bei 90 bis 100°C. Man erhält auf diese Wielse eine gut aufgehellte Polyacyrlinitriliäter.

Die Ausfärbung kann z.B. auch bei pH 6 (eingestellt durch Zugabe von Natriumacetat) erfolgen. Erhöhte Temperatur der Färbeflotte, z.B. auf 40°C, erhöht die Ausziehgeschwindigkeit.

Höhere Weisseffekte werden durch Erhöhen der Aufhellerkonzentration, z.B. auf 0,005%, erzielt. Beispiel 10

Ein gebleichtes Baumwoll-Gewebe wird auf einem Färbeapparat bei einem Flottenverhältnis von 1:20 mit einem wässrigen Bad behandelt, das 0.1% des Aufhellers der Formel (401), (402), (403), (406), (501) oder (512), bezogen auf das Gewicht der Baumwolle, und 5 g/l Natriumsulfat enthālt.

Die Applikation erfolgt gemäss folgendem Temperaturprogramm; 20-50 °C/15 Minuten

50°C/15 Minuten

Anschliessend wird das Baumwoll-Gewebe während 20 Sekunden in fliessendem enthärtetem Wasser gespült und bei 70 °C Im Trockenschrank getrocknet. Das so behandelte Baumwoll-Gewebe weist einen auten Aufhelleffekt auf.

Beispiel 11

Man foulardiert bei Raumtemperatur ein gebleichtes Baumwoll-Gewebe mit einer wässrigen Flotte, die 1 g/l des Aufhellers der Formel (401), (402), (403), (406) oder (501) enthålt. Der Abguetscheffekt beträgt 75%.

Anschliessend wird während 30 Sekunden bei 130°C auf einem Thermofixiergerät getrocknet.

Das so behandelte Baumwollgewebe welst einen guten Aufhelleffekt auf.

Beispiel 12

Ein konzentriertes flüssiges Waschmittel wird durch Mischen folgender Komponenten hergestellt:

Gew.-%

Athoxyllerte Alkohole	
(C ₁₂ -C ₁₃ Alkohol mit 6,5 Mol Athylenoxid	60,0
1-Methyl-1-oleylamidoäthyl-2-oleyl-	
Imidazoliniummethosulfat	26,7
Verbindung der Formel (401), (402), (501)	
oder (512)	0.3
Wasser	12.0
Übliche Zusätze	1,0
Olea autilitate Demandia	uordon

2 kg gebleichtes Baumwollgewebe werden während 10 Minuten bei 50 °C in 60 Litern Wasser von 100 ppm Härte gewaschen, das 50 bis 60 g des obigen Waschmittels enthalten, Nach dem Spülen und Trocknen weist das Gewebe einen starken Aufhelleffekt und einen weichen Griff auf.

Aboliche Resultate werden erhalten, wenn man anstelle der oben angegebenen Imidazolinium-Verbindung nicht-gehärtetes Di-talg-dimethylammoniumchlorid verwendet.

Beispiel 13

Paraks # EP 29 (03 fills //P/Fills %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytec%20industnes%20ind/1230-0614WOU5/paramt%20and%20apt%20docs%20ind%20EPara 15 of 28

0 029 003

10

20

25

Ein gebleichtes Baumwoll-Gewebe wird im Flottenverhältnis 1:20 während 15 Minuten in einer 40 °C warmen, wässrigen Flotte gewaschen, die pro Liter

0,5 g eines Anlagerungsproduktes von 10 Mol Athylenoxid an einem Mol Stearylalkohol

0.01 g des Aufhellers der Formel (401), (402), (403), (405) oder (501) enthält.

Anschliessend wird das Baumwoll-Gewebe während 20 Sekunden in fliessendem Trinkwasser gespült und bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Das so behandelte Baumwoll-Gewebe weist einen guten Aufhelleffekt auf.

Patentansprüche

1. Kationische Aufheller der Formel

worin B, einen Aufheller aus der Gruppe der 2-Furanvi-benzimidazole, 2-Azolvi-benzimidazole, 2-Stilbenyl-benzimidazole, basischen (azolyl)-äthylene, 2,5-Bls-(benzimidazolyl)-furane, basischen 4,4'-Bis-(azolyl)-stilbene, basischen 2-Phenyl-5-azolyl-thlophene, basischen 4,4'-Distyryl-biphenyle, basischen 1,4-Distyryl-benzole, basischen 3,7-disubstitulerten Cumarine, basischen Naphthalimide, basischen 4,4'-Triazinylaminostilbene, basischen 2-Stilben-4-yl-naphthotriazole und basischen Triazolyl- oder Pyrazolyl-stilbene, m die Anzahl basischer Aminogruppen und R₁, R₂ und R. unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 2 bis 4 C-Atomen bedeuten.

2. Kationische Aufheller gemäss Anspruch 1 der

worin m, 1 oder 2 bedeutet und R', und R', Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Benzyl und B₂ einen Aufheller der Formel

29

Parani 8 EP 28 000 filia //P/Pila/k20/kumbers/1000-1999/1200%20Cytec/t20indusines%20inc/1230-0014WOUG/parants/k20and/t20ing/t20docc/t20/on/t20sPaga 10 of 28

worin M.Alkylan-NIFA, [Ra]. Pyrazolyl oder Pyridinyl, R., und R., unahängig voneinander ursubstuluertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkyl mit 1 bis 6.-Atomen, unsubstituiertes Alkyl mit 1 bis 6.-Atomen, unsubstituiertes Alkyl mit 1 bis 6.-Atomen oder R. und R., zusammen mit dem N-Atom auch einen 5- bis 7-gilledrigen heterocyclischen Ring, R., und R., unabhängig voneinader unsubstituiertes oder nicht-chromophor substituiertes Alkenyl mit 1 bis 6.-Atomen, unsubstituiertes Alkenyl mit 1 bis 6.-Atomen oder Phenryl, D Stickstoff oder die CH-Gruppe, X ein nicht-chromophores Brüktenglied oder die dierkete Blindung, n die Zahl

oder 2 und p die Zahl 0 oder 1 bedeuten, wobei die Benzol- und die heterocyclischen Ringe auch nicht-chromophor substituiert sein können.

Kationische Aufheller gemäss Anspruch 2 der
Formel

worin m, 1 oder 2 und R", Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen und B, einen Aufhellerrest der Formel

$$\begin{array}{c} R_{i} \\ R_{i} \\ R_{i} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R_{i} \\ R_{i} \\ \end{array}$$

30

35

oder

Paraks # EP 29 003 (file //P/File %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20indusines%20ino/1230-001 kWOUS/palents/%20and%20apt%20docs/%20ior%20ePa-je 17 of 28

bedeuten, in welchen Reste

R's Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

 R_{τ}^{\prime} Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl, Phenyl, Alkenyl mit 3 bis 4 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 oder 3 C-Atomen, Alkoxycarbonylmethyl mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkoxyteil,

R, Wasserstoff, Methyl, Chlor, Allydsulfonly mit bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonly, Cyano, Trifluor-methyl, Phenoxysulfonyl, Alkovycarbonyl mit insegamit 2 bis 5 C-Atomen, Carboxy, -CONZ', Z', oder -SQ,NZ', Z', worin Z', für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkeryl mit 3 oder 4 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-Atomen, oder Benzyl und Z', für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, oder Benzyl und Z', für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen and mit dem Stickstoffatom auch einen Morpholinring bilden können,

 $\ensuremath{R_{\text{0}}}$ und $\ensuremath{R_{\text{10}}}$ unabhāngig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Methyl,

R' Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch eine Cyanogruppe substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit R'₄ einen Piperazinrest,

X' Sauerstoff, Schwefel, die direkte Bindung, -SO₂NR'-, -CONR'- oder -COO-,

E unsubstituiertes oder durch eine OH-Gruppe substituiertes Alkylen mit 1 bis 4 C-Atomen,

R', Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, zusammen mit R' einen Piperazinrest oder zusammen mit R',

einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexamethyleniminoder Morpholinrest,

R's Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit R'4 einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexamethy-

lenimin- oder Morpholinrest, R₁₁ Wasser, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen

oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, n die Zahl 1 oder 2 und

bedeuten.

Kationische Aufheller gemäss Anspruch 3 der Formel

worin A einen Rest der Formel

wobei R', für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und R_s und R_o unabhängig voneinander für Wassersich Chlor oder Methyl stehen, R', Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Bersyl, Phenyl, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Cyanoalkyl mit 2 oder 3 C-Atomen, alkoxycarbonymethyl mit 1 bis 3 C-Atomen in Alkoxyciell und R_s Wasserstoff, Methyl, Chlor, Alkysulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl, Alk-Kysulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl, Alk-Kysulfonyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Phenylsulfonyl, Alkcyano. Trifluormethyl, Phenoxysulfonyl, Alkcyvarborvil mit insqesamt 2 bis 5 C-Atomen.

Carboxy, CONZ'. Z's, oder SQ,NZ', worin Z', für Wasserstoff, fikly mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 C-C-Atomen, Alkoxyalkyl mit 1 appsamt 3 bis 6 C-Atomen oder Benzyl und Z's, für Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen stehen oder Z', 'und Z's zusammen mit dem Stickstoffatom auch einen Morpholinfring bilden können, bedeuten

Kationische Aufheller gemäss Anspruch 3 der Formei

worin R", Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, X' Sauerstoff, Schweich, die direkte Bindung -COO-, -CON(R")- oder -SO₂N(R")-, R" Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit R', einen Piperazinrest, Eunusbitüluertes oder durch eine OH-Gruppe substituiertes Alkylen mit 1 bis 4 C-Atomen, R', Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, zusammen mit R" einen Piperazinrest oder zusammen mit R", einen Pyrpididin-, Hiperdifin-, Hexamethylenimin- oder Morpholinrest, R's Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder zusammen mit R', einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Hexamethylenimin- oder Morpholinrest, R_n, Wasserstoff, Chlor, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten. 6. Kationische Aufheller oemäss Anspruch 4 der

Formel

Pares; # EP 29 433 (file //P/File %20/sumbers/1000-1998/1230%20Cytes%20indusines%20ind/1230-001 4WOUS/parents%20and%20apt%20docs%20ind%20cPare 15 of 26

worin A' einen Rest der Formel

20

35

50

55

60

R", Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Benzyl, Phenyl oder Cyanoalkyl mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen, R', Wasserstoff, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylsulfonyl, Phenoxysulfonyl, Sulfamoyl, Alkylsulfamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoff-

33

atomen, Alkoxycarbonyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Cyano oder Chlor und R'₁₀ Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

24

 Kationische Aufheller gemäss Anspruch 5 der Formel

worin X" Sauerstoff, die direkte Bindung, -SO,NH- oder -CONH- in 2- oder 3-Stellung, E' Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, R", und R", alkyl mit 1 oder 2 C-Atomen oder zusammen einen Pyrrolldin-, Piperidin- oder Morpholinrest und n die Zahl 1 oder 2 bedeuten.

8. Verfahren zur Herstellung von kationischen Aufhellern der in Anspruch 1 definierten Formel

worin B., R., R., und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aufheller B., mit mindestens stöchlometrischen Mengen m eines Phosphates der Formel

worin R_1 , R_2 und R_3 die oben angegebene Bedeutung haben, bei Temperaturen zwischen 60 und 200 °C quaterniert.

 Verfahren zum optischen Aufhellen von organischen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert, diesen Materialien einverleibt oder auf deren Oberfläche aufbringt. Verfahren gemäss Anspruch 9 zum optischen Aufhellen von Polyacryinitrii, Polyamid und Cellulose.

 Verfahren gemäss Anspruch 10 zum optischen Aufhellen von Polyacrylnitrilfasern im Gelzustand.

12. Konzentrlerte wässrige Aufheileriösung mit einem Gehalt von 1–60 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Lösung, eines kationischen Aufheilers wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert und gegebenenfalls einem überschüssigen waserföslichen Trialkyi- oder Trialkenyi-lobosphat.

 Konzentrierte w\u00e4ssrige Aufhelleri\u00f6sung gem\u00e4ss Anspruch 12, welche noch einen Puffer enth\u00e4lt.

Claims

A cationic fluorescent whitening agent of the formula

wherein B, is a fluorescent whitening agent belonding to the group of the 2-furanylibenzimidazoles, 2-azolylbenzimidazoles, 2-stilbenylbenzimidazoles, basic 1,2-bis-(azoly)lethylenes, 2,5-(benzimidazolyllyfuranes, basic 4,4-6is-(azolyl)stilbenes, basic 2-phenyl-5-azolyl-thiophenes, basic 4,4-distyrvibiptneys, basic 1,4-distyrvibenzeParakii # EP 29 003 (file //P./File %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes%20industnes%20ino/1230-0014WOUS/paramts%20and%20apt%20docs%20ior%20ePara 15 of 26

nes, basic 3,7-disubstituted coumarins, basic naphtalimides, basic 4,4-friazinyalminosite, basic 4,4-friazinyalminosite, basic 4,5-friazinyalminosite, basic 2-stilben-4-y-naphthorirazoles and banes of basic amino groups, and each of R_n, R_n and R_p, is ally/ of 1 to 4 carbon a toms which is unsubstituted by non-chromophoric groups, or is alkenyl of 2 to 4 carbon atoms which sunsubstituted by non-chromophoric groups, in unsubstituted or substituted by non-chromophoric groups.

2. A cationic fluorescent whitening agent according to claim 1 of

the formula

wherein m, is 1 or 2 and each of R', and R', is alkyl of 1 to 4 carbon atoms or benzyl, and B, is a fluorescent whitening agent of the formula

wherein M is alkylene-N(R₃)(R₃), pyrazolyl or pyridinyl, each of R, and R, independently is alkyl of 10 6 earbon atoms which is unsubstituted or substituted by non-chromophoric groups, alkenyl of 2 16 earbon atoms which is unsubstituted or substituted by non-chromophoric groups, or R, and R₃, together with the nitrogen atom to which they are attached, also from a 5- to 7-memberd heterocyclic ring, each of R₄ and R₅ independently is alkyl of 1 to 6 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by non-chromophoric groups, alkenyl or 2 to 8 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by non-chromophoric groups, are non-chromophoric groups, or is phenyl, D is nitrogen or the -CH-group. X is a non-chromophor bridge member or

the direct bond, n is 1 or 2, and p is 0 or 1, and the benzene rings and the heterocyclic rings can also carry non-chromophoric substituents.

A cationic fluorescent whitening agent according to claim 2 of the formula

wherein m₁ is 1 or 2 and R"₁ is alkyl of 1 to 3 carbon atoms and B₃ is a fluorescent whitening agent radical of the formula

35

Paraki # EP 29 (03 (file //P)/Pile %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes/120indusines/120ino/1230-0614WOUS/parants/120and/120and/120docs/120ins/120ePara 26 of 26

In which radicals

R' is alkyl of 1 to 4 carbon atoms,

R', is alkyl of 1 to 4 carbon atoms, benzyl, phenyl, alkenyl of 3 to 4 carbon atoms, cyanoalkyl of 2 or 3 carbon atoms, alkoxycarbonylmethyl containing 1 to 3 carbon atoms in the alkoxy mojety.

R_s is hydrogen, methyl, chlorine, alkylsulfonyl, of 1 to 4 carbon atoms, henylsulfonyl, cyano, triflutoromethyl, phenoxysulfonyl, alkoxycarbonyl, containing a total of 2 to 5 carbon atoms, carbonyl, o-CONIZ, Z's or -SO,NZ, Z's wherein Z', is hydrogen, alkyl of 1 to 4 carbon atoms, alkenyl of 3 or 4 carbon atoms, plkonyling a total of 3 to 6 carbon atoms, or benzyl, and Z's is hydrogen, alkyl of 1 to 4 carbon atoms, or benzyl, and Z's is hydrogen, alkyl of 1 to 4 carbon atoms, or benzyl, and Z's is hydrogen, alkyl of 1 to 4 carbon atoms, or benzyl, and Z's is hydrogen, alkyl to 1 to 4 carbon atoms, or benzyl, and Z's is hydrogen, alkyl the nitrogen atom to which they are attached, can also form a morpholine ring.

R_e and R₁₀, each independently of the other, are hydrogen, chloring or methyl.

R' is hydrogen, alkyl of 1 to 4 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by a cyano group, or together with R'₄ is a piperazine radical, X' is oxygen, sulfur, the direct bond.—SO.NR'—

-CONR' or -COO-, E is alkylene of 1 to 4 carbon atoms which is

unsubstituted or substituted by a -OH group, R', is alkyl of 1 to 4 carbon atoms, or together with R' is a piperazine radical or together with R', is a pyrrolidine, piperidine, hexamethyleneimine

or morpholine radical, R'_s is alkyl of 1 to 4 carbon atoms, or together with R'_s is a pyrrolidine, piperidine, hexamethylanding as prospholine radical.

R₁ is hydrogen, chlorine, alkyl of 1 to 4 carbon atoms or alkoxy of 1 to 4 carbon atoms,

n is 1 or 2, and

M' is -alkylene-N(R',R',) or the radical

4. A cationic fluorescent whitening agent according to claim 3 of the formula

wherein A is a radical of the formula

wherein R*, is alkly 0.1 to 4 carbon atoms and each of R, and R*, independently is hydrogen, chlorine or methyl, R*, is alklyl of 1 to 4 carbon atoms, benzy, henvel, alkenyl of 3 or 4 carbon atoms, expanoalkyl of 2 or 3 carbon atoms, alk-oxycarbon/methyl containing 1 to 3 carbon atoms in the alkoxy moiety, and R*, is hydrogen, methyl, chlorine, alklysulfonyl of 1 to 4 carbon atoms, phenylsulfonyl, cynon, trifluoromethyl, phenxysulfonyl, alkoxycarbonyl containing a total of 2 to 5 carbon atoms, carboxyl, CONZ*, Z*, or SO,NE*, Z*, wherein Z*, is hydrogen, alkly of 1 to 4 carbon atoms, alkenyl of 3 or 4 carbon atoms, phydroxyal-

ring.

Paraki # EP 29 (03 (file //P)/Pile %20kumberc/1000-1998/1230%20Cytec%20indusines%20ind/1230-0014WOU5/paramt%20and%20apt%20docs%20ind%20ePara in 10126

kyl of 2 to 4 carbon atoms, alkoxyalkyl containing a total of 3 to 6 carbon atoms, or benzyl, and Z_2' is hydrogen, alkyl of 1 to 4 carbon atoms, or Z_1' and Z_2' , together with the nitrogen atom to which

wherein R'', is alkyl of 1 to 3 carbon atoms, X' is oxygen, sulfur, the direct bond, -COO-CON(R'')- or -SO₂N(R'')-, R'' is hydrogen, alkyl of 1 to 4 carbon atoms, or together with R'', is a piperazine radical, E is alkylene of 1 to 4 carbon atoms which is unsubstituted or substituted by an -OH group, R', is alkyl of 1 to 4 carbon atoms, or together with R'' is a piperazine radical or together with R'' is a pyrordidine, piperdidine, hexame-ther with R'', is a pyrordidine, piperdidine, hexame-

thyleneimine or morpholine radical, R'_s is alkyl of 1 to 4 carbon atoms or together with R'_s is a pyrrolidine, piperidine, hexamethyleneimine or morpholine radical, R_{tt} is hydrogen, chlorine, alkyl of 1 to 4 carbon atoms or alkoxy of 1 to 4 carbon atoms, and n is 1 or 2.

40

5. A cationic fluorescent whitening agent

according to claim 3 of the formula

A cationic fluorescent whitening agent according to claim 4 of the formula

wherein A' is a radical of the formula

 $R^{\prime\prime}$, is alkyl of 1 to 4 carbon atoms, benzyl, phenyl, or cyanoalkyl of 2 to 3 carbon atoms, R^\prime is hydrogen, alkylsulfonyl of 1 to 4 carbon atoms, phenylsulfonyl, phenoxysulfonyl, sulfamoyl, alkylsulfamoyl of 1 to 4 carbon atoms, alkoxycarbonyl of

2 to 4 carbon atoms, cyano or chlorine, and R'₁₀ is hydrogen, chlorine or methyl.

A cationic fluorescent whitening agent according to claim 5 of the formula

wherein X" is oxygen, the direct bond, $-SO_aNH$ -or -CONH- in the 2- or 3-position, E' is alkylene of 1 to 3 carbon atoms, R'''_4 and R'''_5 are alkyl of 1 or 2 carbon atoms, or together are a pyrrolidine, piperidine or morpholine radical, and n is 1 or 2.

8. A process for the production of a cationic fluorescent whitening agent of the formula

as defined in claim 1, wherein B₁, R₁, R₂, R₃ and

Paraks # EP 29 003 (file //P/Pile %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20industnep%20ind/1230-0014WOUS/paramt/%20and%20and%20ind/20ce/%20industnep%20ind/230-0014WOUS/paramt/%20and%20ind/20industnep%20ind/230-0014WOUS/paramt/%20and%20ind/20industnep%20ind/230-0014WOUS/paramt/%20and%20industnep%20

wherein R₁, R₂ and R₃ are as defined above, in the temperature range from 60° to 200 °C.

 A process for whitening organic material, which comprises incorporating in said material or applying thereto a compound as defined in any one of claims 1 to 7.

 A process according to claim 9, wherein the organic material is polyacrylonitrile, polyamide and cellulose.

11. A process according to claim 10, which comprises whitening polyacrylonitrile fibres in the gel state.

12. A concentrated aqueous solution having a content of 1 to 60% by weight, based on the weight of said solution, of a cationic fluorescent whitening agent as defined in any one of claims 1 to 7, and, optionally, an excess of a water-soluble trialkyl-or trialkenylphosphate.

 A concentrated aqueous solution according to claim 12, which additionally contains a buffer.

Revendications

1. Agents de blanchiment optique cationiques de formule:

 $B_{1} \stackrel{\text{mo}}{=} (R_{1})_{m} \begin{bmatrix} O & OR_{2} \\ OO-P & OR_{3} \end{bmatrix}_{m}$

dans laquelle B, est un azurant optique appartenant au groupe des 2-furanyl-benzimidazoles, 2azolyl-benzimidazoles, 2-stilbenyl-benzimidazoles, 1,2-bis-(azolyl)-éthylènes baziques, 2,5-bis-(benzimidazolyl)-furannes, 4,4'-bis-(azolyl)-stilbènes basiques, 2-phényl-5-azolyl-thiophènes basiques, 4,4'-distyrylbiphenyles basiques, 1,4-distyryl-benzènes basiques, coumarines basiques disubstitués en 3,7, naphthalimides basiques, 4,4'triazinylamino-stilbènes basiques, 2-stilbèn-4-ylnaphtotriazoles basiques et triazolyl- ou pyrazolyl-stilbènes basiques; m est le nombre de groupes amino basiques, et R, R2 et R3 sont des groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, non substitués ou portant un substituant non-chromophore ou bien des groupes alcényles ayant 2 à 4 atomes de carbone non substitués ou portant un substituant non-chromophore.

Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 1, de formule;

dans laquelle m, vaut 1 ou 2, et R', et R', sont des groupes alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou des groupes benzyle, et B, est un azurant de formules:

Paraks # EP 29 (33 (file //P/Pile %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20indusines%20ins/1230-001 4WOUS/paramt %20and%20inp/%20docs%20ins/120indusines%20ins/1230-001 4WOUS/paramt %20and%20inp/%20docs%20ins/120indusines%20ins/1230-001 4WOUS/paramt %20and%20inp/%20docs%20ins/120indusines%20ins/1230-001 4WOUS/paramt %20and%20inp/%20docs%20ins/1230-001 4WOUS/paramt %20and%20inp/%20docs%20ins/1230-001 4WOUS/paramt %20and%20ins/1230-001 4WOUS/paramt %20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%20ins/20and%

dans lesquelles M est un groupe alkylène-N(R₄)(R₅), pyrazolyle ou pyridinyle; R₄ et R₅ indépendamment l'un de l'autre sont des groupes alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone non substitués ou portant un substituant non-chromophore, des groupes alcénvie avant 2 à 6 atomes de carbone non substitués ou portant un substituant non-chromophore, ou bien R4 et R5 ensemble avec l'atome d'azote forment également un noyau hétérocyclique de 5 à 7 chaînons; R₆ et R₇ indépendamment l'un de l'autre sont des groupes alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone non substitués ou portant un substituant non-chromophore, des groupes alcényle avant 2 à 6 atomes de carbone non substitués ou portant un substituant non-chromophore, ou bien des groupes phényle; D est un atome d'azote ou le groupe CH; X est un chaînon pontal non-

chromophore ou bien la liaison directe; n est le nombre 1 ou 2, et p est le nombre 0 ou 1, les noyaux benzéniques et les noyaux hétérocycliques pouvant porter également des substituants non-chromophores.

3. Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 2, ayant la formule:

dans laquelle m, vaut 1 ou 2, et R", est un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone, et B, est un reste d'azurant de formules:

$$\begin{array}{c} R_{i} \\ R_{i} \\$$

ou

restes dans lesquels

 R'_{ϵ} est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone.

R^{*}, est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, benzyle, phényle, alcényle ayant 3 ou 4 atomes de carbone, cyanoalkyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone, alcoxycarbonylméthyle ayant 1 à 3 atomes de carbone dans la partie alcoxy,

R₁ est un atome d'hydrogène, un groupe mèthyle, chloroalkylsulfonyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, phènylsulfonyle, cyano, triffluoromèthyle, phènoxysulfonyle, alcoxycarbonyle ayant en toul 2 à 5 atomes de carbone, carboxyle, -CONZ'.'Z', ou -SO,NZ'.'Z', Gans lesqueles Z', est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, alcoxyalkyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, alcoxyalkyle ayant en toul 3 à 6 atomes de carbone ou blen un groupe benzyle, et Z'_z est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou bien Z'_1 et Z'_2 ensemble avec l'atome d'azote peuvent former également un noyau morpholine;

R_a et R₁₀ indépendamment l'un de l'autre sont des atomes d'hydrogène, de chlore ou des groupes méthyle,

R' est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone non substitué ou substitué par un radical cyano ou bien forme conjointement à R', un reste pipérazine;

X' est un atome d'oxygène, de soufre, la liaison directe -SO₂NR'-, -CONR'-, ou bien -COO-;

E est un groupe alkylène ayant 1 à 4 atomes de carbone non substitué ou substitué par un radical

es R', est un groupe alkyle avant 1 à 4 atomes de

20

25

Paraki # EP 29 (03 (file //P)/Pile %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20indusines%20ino/1230-0014WOUS/paramt%20and%20apt%20dots%20iot%20ePara 24 of 26

carbone ou forme conjointement à R' un reste pipérazine ou bien forme conjointement à R'_s un reste pyrrolidine, pipéridine, hexaméthylène-imine ou morpholine;

 R'_s est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou bien forme conjointement à R'_s un reste pyrrolidine, pipéridine, hexaméthylène-imine ou morpholine;

R₁₁ est un atome d'hydrogène, de chlore, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone;

n est le nombre 1 ou 2, et

M' est un groupe alkylène-N(R'4R'5) ou le reste

 Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 3, de formule;

dans laquelle R", est un groupe alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone: X' est un atome d'oxygène. de soufre, la liaison directe, -COO-, -CON(R")ou bien -SO₂N(R")-, R" étant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou formant conjointement à R' un reste pipérazine; E est un groupe alkylène ayant 1 à 4 atomes de carbone non substitué ou substitué par un radical -OH; R', est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou forme conjointement à R" un reste pipérazine ou bien forme conjointement à R's un noyau pyrrolidine, pipéridine, hexamethylène-imine ou morpholine; R', est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou forme conjointement à R', un reste pyrrolidine, pipéridine, hexaméthylène-imine ou morpholine; R., est un atome d'hydrogène, de chlore, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone ou alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone et n est le nombre 1 ou 2.

Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 4, ayant la formule: dans laquelle A est un reste de formules

46

dans lesquelles R', est un groupe alkyle avant 1 à 4 atomes de carbone et R_a et R₁₀, indépendamment l'un de l'autre, sont des atomes d'hydrogène, de chlore ou des groupes méthyle; R', est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, benzyle, phényle, alcényle, ayant 3 ou 4 atomes de carbone, cyanoalkyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone, alcoxycarbonylméthyle ayant 1 à 3 atomes de carbone dans la partie alcoxy, et R, est un atome d'hydrogène, de chlore, un groupe méthyle, alkylsulfonyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, phénylsulfonyle, cyano, trifluorométhyle, phénoxysulfonyle, alcoxycarbonyle ayant en tout 2 à 5 atomes de carbone, carboxyle, CONZ', Z', ou SO2NZ'1Z'2, dans lesquels Z'1 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, alcényle ayant 3 ou 4 atomes de carbone, hydroxyalkyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, alcoxyalkyle ayant 3 à 6 atomes de carbone ou benzyle, et Z'2 est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, ou blen Z', et Z', peuvent former ensemble avec l'atome d'azote également un noyau morpholine.

Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 3, ayant la formule;

dans laquelle A' est un reste de formules:

dans lesquelles R''_{7} est un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, benzyle, phényle ou cyanoalkyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone; R'_{8} est un atome d'hydrogène, un groupe alkylsulfonyle

Paraki # EP 29 (03 (file //P)/Pile %20kumbers/1000-1998/1230%20Cytes %20indusines%20ino/1230-00 (4WOUS/paramt/%20and%20inp/%20docs/%20io/%20Para #5 of 26

ayant 1 à 4 atomes de carbone, phénylsulfonyle, phénoxysulfonyle, sulfamoyle, alkylsulfamoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, alcoxycarbonyle ayant 2 à 4 atomes de carbone, cyano ou chloro,

et R'₁₀ est un atome d'hydrogène, de chlore ou le groupe méthyle.

 Agents de blanchiment optique cationiques selon la revendication 5, ayant la formule:

30

35

50

65 25

dans laquelle X" est un atome d'oxygène, la liatson directe, –SO_ANH– ou –CONH– sur les positions 2 ou 3; E' est un groupe alkylène ayant 1 à 3 atomes de carbone; R", et R", sont des groupes alkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone, ou bien forment ensemble un reste pyrrolidine, piperidine ou morpholine, et n est le nombre 1 ou 2

8. Procédé pour la préparation d'agents de blanchiment optique cationiques ayant la formule définie dans la revendication 1:

dans laquelle B., R., R., R., B. et m ont les significations données dans la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on quaternise un azurant B, avec une quantité au moins stoechiométrique m d'un phosbate avant la formule:

dans laquelle R_1 , R_2 et R_3 ont les significations données ci-dessus, à des températures comprises entre 60 et 200 °C.

9. Procédé pour le blanchiment optique de matières organiques, caractérisé par le fait qu'on incorpore à ces matières ou qu'on dépose sur leur surface des composés tels que définis dans l'une, queloonque des revendications 1 à 7.

 Procédé selon la revendication 9, pour le blanchiment optique de polyacrylonitrile, de polyamide et de cellulose.

iyamide et de cellulose.

11. Procédé selon la revendication 10, pour le blanchiment optique de fibres en polyacrylonitrile à l'état de gel.

12. Solution aqueuse concentrée d'agents de blanchiment optique ayant une teneur pondérale de 1 à 60% par rapport au poids de la solution, d'un agent de blanchiment optique cationique tel que défini dans l'une quetoonque des revendications 1 à 7 et contenant éventuellement un excès de trialicyiphosphate ou de trialicényiphosphate dissous dans l'eau.

 Solution aqueuse concentrée d'agents de blanchiment optique selon la revendication 12, qui contient encore un tampon.